

ÜBER DIE KONZENTRATIONSDEPOLARISATION UND KONZENTRATIONSLöSCHUNG DER PHOTOLUMINESZENZ VON LÖSUNGEN

C. BOJARSKI, J. DUDKIEWICZ und H. PRUSZKO

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Gdańsk, Polen

(Eingegangen am 1. Dezember, 1971)

Die Jabłoński'sche Theorie der Konzentrationsdepolarisation wurde auf den Fall großer Konzentrationen der lumineszierenden Substanz verallgemeinert. Der Einfluß auf die Emissionsanisotropie der Selbstausslöschung, den die Anwesenheit nicht lumineszierender Dimere in der Lösung ausübt, wurde berücksichtigt. Der für die Emissionsanisotropie erhaltene Ausdruck wurde mit Experimentalergebnissen, die die Konzentrationsdepolarisation des Rhodamins 6 G in Wasser-Glyzerin Mischlösung betreffen, verglichen. Es wurde festgestellt, daß die Übertragung der Anregungsenergie von Monomeren zu den Dimeren in mehreren Schritten, eine wesentliche Rolle im Prozeß der Konzentrationsdepolarisation der Lumineszenz bei hohen Konzentrationen spielt.

Einführung

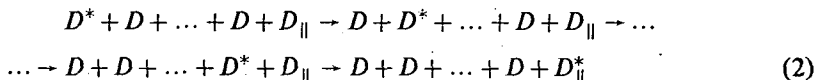
Wie bekannt, kann die Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz mit der Annahme strahlungsloser Übertragung der Elektronenenergie von angeregten Molekülen D^* der lumineszierenden Substanz zu den nicht angeregten Molekülen D , die räumlich verschieden orientiert sind, erklärt werden [1]. Die verfügbaren Theorien der Konzentrationsdepolarisation zeigen aber nur für kleine Konzentrationen der gelösten Substanz eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei hohen Konzentrationen ist die Depolarisation geringer als es die Theorien voraussehen [5, 8, 12—14]. Für extrem hohe Konzentrationen wird sogar ein Repolarisationseffekt beobachtet [15—17]. In den oben zitierten Theorien wird der Einfluß der Selbstlöschung auf die Polarisation der Photolumineszenz entweder vollkommen vernachlässigt, oder es wird die Selbstausslöschung nur näherungsweise berücksichtigt [9, 10]. Versuche, den Einfluß der Selbstausslöschung auf die Konzentrationsdepolarisation zu berücksichtigen, wurden mehrmals unternommen. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Löschung der Anregungsenergie bei ihrer Übertragung zwischen den Monomeren stattfindet [2, 7, 18]. Wie bekannt [1, 19, 20] kommen in lumineszierenden Lösungen oft physikalisch-chemische Änderungen vor, welche sich u. a. in einer durch Anwesenheit nicht lumineszierender Dimere verursachten wesentlichen Deformierung der Absorptionsspektren offenbaren. In diesem Fall kann die Konzentrationslöschung der Photolumineszenz in genügend zählen¹ Lösungen durch Folgendes bedingt sein [21]:

¹ Es handelt sich hier um Vernachlässigung der Übertragung von Anregungsenergie durch angeregte Moleküle D^* im normalen Diffusionsprozess.

a) Strahlungslose Energieübertragung von angeregten Monomeren D^* zu nicht lumineszierenden Dimeren $D_{||}$ in nur einem Schritt



b) Strahlungslose Energieübertragung von angeregten Monomeren zu Dimeren in mehreren Schritten:



c) Strahlungslose Energieübertragung von angeregten (D^*)-zu nicht angeregten Monomeren (D), wenn ein Teil der Übergänge zum Verlust der Anregungsenergie führt.

d) Unmittelbare inaktive Absorption des anregenden Lichtes durch Dimere.

Eine interessante Modifikation der FÖRSTER—ORESchen Theorie wurde von SZALAY [14, 22] vorgeschlagen, indem er die Konzentration c mittels $c_0 \eta_0^{-\frac{1}{2}}$ als Einheit ausdrückte und die absolute Quantenausbeute η_0 gleichfalls als Funktion von c betrachtete. Diese Modifikation kann, u. a. wegen der summarischen Behandlung der oben angeführten Lösungsart, als eine angenäherte Methode zur Berücksichtigung des Einflusses der Selbstausschöpfung auf r/r_0 angesehen werden. In der letzten Zeit [25] wurde auf eine Möglichkeit der Berücksichtigung des Selbstausschöpfungseinflusses auf die Depolarisation der Photolumineszenz von Lösungen in der JABŁOŃSKISchen Theorie [5, 23] hingewiesen. In der vorliegenden Arbeit wird ein Versuch vorgenommen, die oben angeführte Theorie auf den Fall der Löschung durch nicht lumineszierende Dimere zu erweitern. Außerdem werden theoretische Ergebnisse mit den experimentell ermittelten verglichen.

Theoretische Überlegungen

Wir beschränken uns hier auf den Fall einer Lösung mit nur zwei Molekülarten: Monomere D und nicht lumineszierende Dimere $D_{||}$. Wir nehmen an, daß die strahlungslose Energieübertragung zu den Monomeren ausschließlich Depolarisation verursacht, während die Energieübertragung zu den Dimeren eine Löschung zur Folge hat. Die Anwesenheit von Löschungszentren (in unserem Fall der Dimere) in der Lösung verursacht, wie bekannt, eine Verringerung der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes der Moleküle D und gleichzeitig eine Zunahme des Polarisationsgrades der Photolumineszenz. Nach Perrin [26] gilt in diesem Fall die Abhängigkeit:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P'} - \frac{1}{P_0} \right) \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3)$$

wobei P , P' und P_0 die Polarisationsgrade, und zwar P bei einer bestimmten Dimerenkonzentration c'' und Monomerenkonzentration c' , P' bei der Monomerenkonzentration c' und $c''=0$, P_0 den Grundpolarisationsgrad, τ_0 den Wert von τ bei $c''=0$ bedeuten. Der Polarisationsgrad P' im Ausdruck (3) ist keine Konstante, da die Entstehung der Dimere in der Lösung mit einer Abnahme der Monomeren-

konzentration verbunden ist. Es sei weiterhin die vereinfachende² Annahme gemacht, daß der Zusammenhang

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

gilt, wobei η/η_0 die relative Photolumineszenzausbeute bedeutet. In der Jabłoński-schen Theorie, die das Modell der aktiven Sphäre benutzt, können sowohl die Depolarisation [5, 23] als auch die Löschung [27] mittels folgender sehr einfacher Formeln beschrieben werden, und zwar:

$$\frac{\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{P} - \frac{1}{3}} = \frac{r'}{r_0} = \frac{2}{v'^2} [v' - 1 + e^{-v'}] \quad (5)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-v''_{D_{II}}}}{v''_{D_{II}}} \quad (6)$$

Hierbei bedeuten r' und r_0 die Emissionsanisotropien [28], die den Polarisationsgraden P' und P_0 entsprechen, η die relative Ausbeute der Photolumineszenz von Monomeren bei der Dimerenkonzentration c'' , η_0 die Ausbeute bei $v''_{D_{II}}=0$. Durch

$$v' = v'c', \quad v''_{D_{II}} = v''c'' \quad (7)$$

werden dagegen entsprechend die Molekülzahlen von Monomeren und Dimeren, bezogen auf die Volumina der aktiven Sphären der Depolarisation (v') und der Löschung (v'') bezeichnet. Verwenden wir in unseren Überlegungen den Ausdruck (6), dann betrachten wir die Löschung der Photolumineszenz durch Dimere genau so wie die Löschung durch fremde absorbierende Substanzen. Es sei bemerkt, daß sowohl v' als auch $v''_{D_{II}}$ Funktionen der mittleren Zahl aktiver Moleküle v , bezogen auf das Volumen v' der aktiven Sphäre, sind. Wird die Annahme gemacht, daß in der Lösung lediglich Monomere und Dimere vorhanden sind und wird durch v'' die mittlere Molekülzahl im Volumen v' bezeichnet, dann erhält man, in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz, den Zusammenhang

$$v'' = K_v v'^2 \quad (8)$$

und außerdem

$$v' + 2v'' = v \quad (9)$$

wobei

$$v'' = v'c'', \quad v = v'c \quad (10)$$

So bedeutet also v die mittlere Molekülzahl des Farbstoffs im Volumen v' , bei der Annahme, daß alle Moleküle der gelösten Substanz Monomere sind. Die Größe K_v ist die Gleichgewichtskonstante im Dimerenbildungsprozeß, wobei $K_v = K/v'$,

² Die Gl. (4) ist im Fall der Löschung im Grundzustand z. B. infolge der inaktiven Absorption des anregenden Lichtes durch Dimere ganz bestimmt nicht erfüllt. Sie kann jedoch auch im Fall der Löschung im angeregten Zustand nicht erfüllt sein [27].

($K=c''/c'^2$) gilt. Aus (8) und (9) ergibt sich:

$$v' = \frac{\sqrt{1+8K_v v}-1}{4K_v v} v = xv \quad (11)$$

wobei x den Monomergehalt in der Lösung bedeutet. Berücksichtigung von (9)–(11) führt zu:

$$v''_{D_0} = v''c'' = \kappa v'' = \kappa v \frac{1-x}{2} \quad (12)$$

mit $\kappa = \frac{v''}{v'}$. Der Ausdruck (3) erhält unter Berücksichtigung von (5) und nach einfachen Umformungen die Gestalt:

$$\frac{r_0}{r} = \frac{\frac{1}{P} - \frac{1}{3}}{\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}} = 1 + \left[\frac{v'^2}{2(v'-1+e^{-v'})} - 1 \right] \frac{\tau}{\tau_0} \quad (13)$$

Werden schließlich τ/τ_0 durch den in (6) gegebenen Wert von η/η_0 ersetzt und die Zusammenhänge (11) und (12) miteinbezogen, dann erhält man schließlich den Ausdruck:

$$\frac{r_0}{r} = 1 + \left[\frac{v'^2}{2(xv-1+e^{-v'})} - 1 \right] \frac{1 - e^{-\frac{\kappa}{2}v(1-x)}}{\frac{\kappa}{2}v(1-x)} \quad (14)$$

Der Wert x als auch die Gleichgewichtskonstante K können experimentell auf Grund der Messung von Absorptions- und Emissionsspektren nach der Methode von FÖRSTER [19] und LEVSHIN [29] bestimmt werden. Die Konstante $\kappa = v''/v' = c'_0/c''$ (c'_0 und c''_0 sind hier die den Volumina v' und v'' entsprechenden kritischen Konzentrationen) kann dagegen sowohl aus den Absorptions- und Emissionsspektren des untersuchten Systems [30] als auch unmittelbar durch Vergleich der Experimentalergebnisse (der Konzentrationsdepolarisation und der Konzentrationslöschung) mit den theoretischen Formeln (5) und (6) ermittelt werden. Es ist zu betonen, daß der Ausdruck (14) unter zwei wesentlich vereinfachenden Voraussetzungen hergeleitet wurde. Und zwar sind es: die Annahme der Bedingung (4) und die Vernachlässigung der Beteiligung von nicht angeregten D -Molekülen an der Energieübertragung von D^* nach $D_{||}$, laut Schema (2).

Vergleich mit dem Experiment

Um den Ausdruck (14) mit dem Experiment vergleichen zu können, ist die Kenntnis der Werte x , κ und v' notwendig. In der letzten Zeit wurden [17, 30] Messungen der Konzentrationsdepolarisation und der Konzentrationslöschung der Photolumineszenz von Rhodamin 6 G in einer Wasser-Glyzerin Mischlösung von 5.3 poise Zähigkeit (bei $T=293^\circ\text{K}$) durchgeführt und es wurden u. a. die Werte

x , c'_0 und c''_0 angegeben³. Werden für c'_0 und c''_0 entsprechend die Werte $2.65 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$ und $2.06 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$, welche dem Wert $\eta_0 = 0.8$ (vergl. [17]) entsprechen, angenommen, dann gilt $\kappa_{\text{theor}} = c'_0/c''_0 = 1.288$. Für v' , welches mit c'_0 durch der Abhängigkeit

$$v'_{\text{theor}} = \frac{4}{3} \pi [R^{(1)}]^3 = \frac{4}{3} \pi R_0^3 (1.327)^3 = \frac{(1.327)^3}{c'_0} \quad (15)$$

verknüpft ist [1, 3], wurde der Wert $v' = 3.77 \cdot 10^2 \text{ l/M}$ erhalten. Ein unmittelbarer Vergleich der Experimentalergebnisse für kleine Konzentrationen mit dem Ausdruck (5) ergab $v'_{\text{exp}} = 3.83 \cdot 10^2 \text{ l/M}$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit v'_{theor} . Zur Bestimmung von v'_{exp} in Abb. 1 wurden die der Arbeit [30] entnommenen

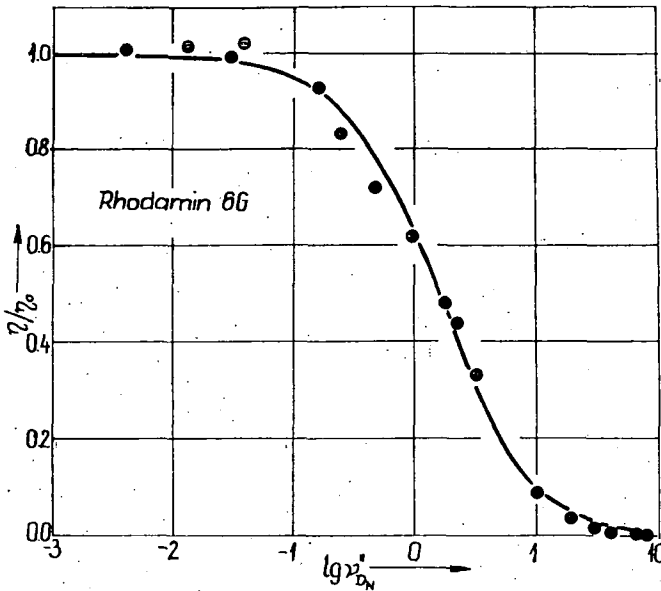


Abb. 1

empirischen Werte von η/η_0 mit dem Ausdruck (6) verglichen. Die beste Übereinstimmung wurde für $v'_{\text{exp}} = 18.20 \cdot 10^2 \text{ l/M}$ erreicht. Die experimentell ermittelten Werte v' und v'' ergeben $\kappa_{\text{exp}} = 4.749$ und unterscheiden sich deutlich von dem Wert $\kappa_{\text{theor}} = 1.288$. In Abb. 2 wurde die Abhängigkeit (14) für κ_{theor} und κ_{exp} graphisch dargestellt. Für $v < 2$ überdecken sich praktisch die beiden Kurven, was ein Beweis für die geringe Rolle der Dimere im Selbstauslöschungsprozess in diesem Konzentrationsbereich ist. Bei höheren Konzentrationen zeigen die Kurven Minima. Das Minimum der Kurve 1 (κ_{exp}) liegt bei niedrigeren v -Werten als das der Kurve 2 (κ_{theor}). Da $\kappa_{\text{exp}} > \kappa_{\text{theor}}$ gültig ist, ist auch $v''_{\text{exp}} > v''_{\text{theor}}$ erfüllt

³ Die aus den Spektren ermittelten Werte von v' , v'' , κ , R'_0 und R''_0 werden weiterhin als theoretische Werte bezeichnet, dagegen werden die sich unmittelbar aus den Vergleich der Ausdrücke (5) und (6) mit dem Experiment ergebenden experimentelle Werte genannt.

und die Kurve 1 entspricht einer erhöhten Löschung (geringerem c_0'' -Wert). In die Abb. 2 wurden auch der Arbeit [17] entnommene experimentelle Werte eingetragen. Nur im Bereich verhältnismäßig kleiner Konzentrationen liegen diese Punkte auf der theoretischen Kurve. Für hohe Konzentrationen, wo der Repolarisationseffekt auftritt, werden

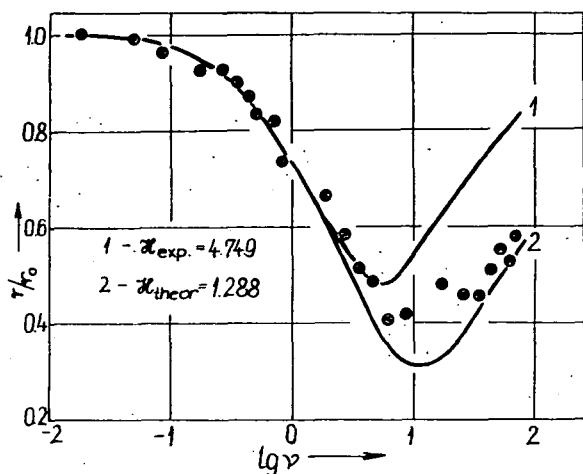


Abb. 2

große Abweichungen der experimentellen Punkte von den theoretischen Kurven, hauptsächlich aber von der Kurve 1, beobachtet, obwohl der Verlauf der theoretischen Kurven qualitativ richtig ist. Es scheint, daß die Ursache dieser Abweichung in dem zu hohen Wert von v''_{exp} gegen v''_{theor} , und folglich auch von x_{exp} gegen x_{theor} liegt. Dieser zu hohe Wert von v''_{exp} folgt aus der Tatsache, daß die Energieübertragung von D^* zu $D_{||}$ in der Lösung laut Schema (2) verläuft, während der Ausdruck für η/η_0 die Energieübertragung von D^* zu $D_{||}$

nur in einem Schritt, nach (1) berücksichtigt. So scheint also die erhöhte Effektivität der Energieübertragung von D^* zu $D_{||}$ zweifellos sicher zu sein.⁴

Es sei hier noch bemerkt, daß die in der letzten Zeit entwickelte Theorie der Konzentrationsdepolarisation der Photolumineszenz [35], welche sowohl den Einfluß der Selbstauslöschung auf die Emissionsanisotropie als auch die Energieübertragung nach dem Schema (2) berücksichtigt, die Experimentalergebnisse im ganzen Konzentrationsbereich [17] richtig beschreibt. Dieses ist ein Beweis für die wesentliche Rolle des Energieübertragungsmechanismus nach dem Schema (2) in einer korrekten Beschreibung der Konzentrationsdepolarisation in der Lösung. Wir sind der Meinung, daß sich der oben vorggeführte Versuch, die aus dem Fachschrifttum bekannte Theorie der aktiven Sphäre auf den Fall der Lösung mit hoher Konzentration zu verallgemeinern, nützlich erweist. Dadurch wird nämlich die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Energieübertragung in der Konzentrationsdepolarisationstheorie nach dem Schema (2) bestätigt.

⁴ Über diese Art von Energieübertragung wurde in der letzten Zeit sowohl für den Fall der Konzentrationslöschung [32] als auch für die Löschung mittels fremder absorbierender Substanz [33, 34] berichtet.

Literatur

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen Vandenhoeck an Ruprecht, Göttingen, 1951.
- [2] Wawilow, S. I.: J. Physics USSR 7, 141 (1943).
- [3] Förster, Th.: Ann. Phys. 2, 55 (1948).
- [4] Weber, G.: Trans. Faraday Soc. 50, 552 (1954).
- [5] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955); 17, 481 (1958).
- [6] Ketskeméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged 1, 29 (1955).
- [7] Galanin, M. D.: Trudy Fis. Inst. AN SSSR 12, 3 (1960).
- [8] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 22, 211 (1962); 34, 853 (1968).
- [9] Eriksen, E. L., O. Ore: Physica Norwegica 2, 159 (1967).
- [10] Knox, R. S.: Physica 39, 361 (1968).
- [11] Sewtschenko, A. N., W. I. Popetschitz, A. N. Sarshewskij: Dokl. Akad. Nauk SSSR 191, 1025 (1970).
- [12] Szalay, L., B. Sárkány: Acta Phys. et Chem. Szeged 8, 25 (1962).
- [13] Kawski, A.: Z. Naturforsch. 18a, 966 (1963).
- [14] Szalay, L.: Acta Phys. Polon. 26, 511 (1964).
- [15] Feofilov, P. P., B. J. Sweschnikow: Zh. Eksp. Teor. Fis. 10, 1372 (1940).
- [16] Szalay, L., B. Sárkány, E. Tombácz: Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 21 (1965).
- [17] Bojarski, C., J. Dudkiewicz: Z. Naturforsch. 26a, 1028 (1971).
- [18] Bojarski, C.: Ann. Physik 8, 402 (1961).
- [19] Förster, Th., E. König: Z. Elektrochem. 61, 344 (1957).
- [20] Levshin, V. L.: Acta Phys. Polon. 26, 455 (1964).
- [21] Levshin, V. L.: Iswest. Akad. Nauk SSSR., Ser. Fiz. 27, 540 (1963).
- [22] Szalay, L.: Ann. Physik 14, 221 (1964).
- [23] Bojarski, C.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 6, 719 (1958).
- [24] Kawski, A.: Preprints of International Conference on Luminescence, Budapest, 1966.
- [25] Bojarski, C.: Zeszyty Nauk. Politechniki Gdańskiej, Elektronika 26, 163 (1970).
- [26] Perrin, F.: J. Physique Radium 7, 390 (1926).
- [27] Jabłoński, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. Cl. III 5, 513 (1957); 6, 663 (1958).
- [28] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 16, 471 (1957).
- [29] Levshin, V. L., J. G. Baranowa: Optika i Spekt. 6, 55 (1959).
- [30] Bojarski, C., J. Kusba, G. Obermüller: Z. Naturforsch. 26a, 255 (1971).
- [31] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 25, 179 (1964).
- [32] Bojarski, C.: Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).
- [33] Bojarski, C.: Acta Phys. Polon. 33, 573 (1968).
- [34] Levshin, V. L., Grineva: Acta Phys. Polon., 34, 791 (1968).
- [35] Bojarski, C., J. Domsta: Acta Phys. Hung., (im Druck).

О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ТУШЕНИИ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ

Ц. Боярски, Й. Дудкиевич и Х. Пруско

Обобщено теория концентрационной деполаризации фотолуминесценции Яблонского для случая больших концентрации люмине-сцирующего вещества. Учтено влияние на анизотропию эмиссии самотушения, обусловленного присутствием нелюминесцирующих димеров в растворе. Полученное теоретическое выражение для анизотропии эмиссии сравнено с экспериментальными результатами касающимися концентрационной деполаризации родамина 6 Ж в глицериново-водных растворах. Установлено, что перенос энергии возбуждения с мономеров на димеры посредством первоначально невозбужденных мономеров играет существенную роль в процессе концентрационной деполаризации фотолуминесценции в области больших концентрации.